

JP-1040  
Justif  
Search 31151

# EUROPEAN PATENT OFFICE

## Patent Abstracts of Japan

PUBLICATION NUMBER : 03068785  
PUBLICATION DATE : 25-03-91

APPLICATION DATE : 08-08-89  
APPLICATION NUMBER : 01206248

APPLICANT : OKUNO SEIYAKU KOGYO KK;

INVENTOR : KAWAGISHI SHIGEMITSU;

INT.CL. : C23C 22/58 C23C 18/32 C23C 22/06

TITLE : FORMATION OF BLACK NICKEL-PHOSPHORUS ALLOY COATING FILM BY ELECTROLESS PLATING

ABSTRACT : PURPOSE: To form a uniform and homogenous black film independently of the shape of a base material by forming a film on the surface of the base material with an electroless Ni-P alloy plating bath contg. an added nitrogen compd. and subjecting the formed film to oxidation treatment with an acidic soln. contg. a ferric salt.

CONSTITUTION: The surface of a base material is subjected to electroless Ni-P alloy plating with an electroless Ni-P alloy plating bath contg. an added nitrogen compd. A formed alloy film is subjected to oxidation treatment with an acidic soln. contg. a ferric salt. The nitrogen compd. used may be selected from among prim., sec. and tert. amines and heterocyclic compds. each contg. nitrogen in the ring. A uniform and homogenous black film having a fine color tone can be formed.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

## ⑫ 公開特許公報(A)

平3-68785

⑤Int. Cl.<sup>5</sup>C 23 C 22/58  
18/32  
22/06

識別記号

庁内整理番号

8928-4K  
6686-4K  
8928-4K

⑬公開 平成3年(1991)3月25日

審査請求 有 請求項の数 1 (全5頁)

⑭発明の名称 黒色無電解ニッケル-リン合金皮膜の形成方法

⑰特 願 平1-206248

⑱出 願 平1(1989)8月8日

⑲発明者 奥 村 元 滋賀県大津市唐崎3丁目12-10-4

⑲発明者 川 岸 重 光 大阪府吹田市豊津町15-17-401

⑲出 願 人 奥野製薬工業株式会社 大阪府大阪市中央区道修町4丁目7-10

⑲代 理 人 弁理士 三 枝 英 二 外2名

## 明 細 書

発明の名称 黒色無電解ニッケル-リン合金皮膜  
の形成方法

## 特許請求の範囲

① 窒素化合物を添加した無電解ニッケル-リン合金めっき浴で素材表面に無電解ニッケル-リン合金皮膜を形成した後、第二鉄塩を含有する酸性溶液にて該合金皮膜を酸化処理することを特徴とする黒色無電解ニッケル-リン合金皮膜の形成方法。

## 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、黒色無電解ニッケル-リン合金皮膜の形成方法に関する。

従来の技術とその問題点

現在、黒色皮膜はカメラ、分析機器などの光学機器、光通信の伝送経路、太陽熱集熱器のコレクター、装飾品などに広く利用されている。該黒色

皮膜としては、例えば、電解による黒色ニッケル皮膜、黒色クロム皮膜、化成処理による黒色亜鉛皮膜、染色又はブラックペイントを施したものなどが一般に使用されている。しかしながら、これらの黒色皮膜には、皮膜の色調や均一性、寸法精度などが不十分であったり、素材やその形状によっては皮膜が形成できなかったり、硬度、耐食性、耐摩耗性、耐候性、耐熱性などが低いといった種々の問題点がある。

一方、無電解ニッケル-リン合金めっきは、アルミニウム、鉄、銅、その他の合金のような金属材料だけでなく、プラスチック、ゴム、セラミックスなどの非金属にも触媒を用いることでめっき可能であり、均一な膜厚、高い硬度、優れた耐食性、耐摩耗性などの特性が得られるという利点を有している。この利点に注目して、該皮膜を酸化することにより黒色皮膜を得ようとする試みがなされている。

例えば、リン-ニッケル合金皮膜を形成した後、該皮膜を過マンガン酸酸性浴に浸漬する方法（特公昭59-22786号）、7%以下のリンを含むニッケル膜を形成した後、該膜を酸化処理する方法（特公昭64-7153号）などが提案されている。しかしながら、いずれの方法も、素材の形状によっては均一且つ均質な黒色皮膜を形成することができず、黒色皮膜の色調、硬度、耐食性、耐摩耗性、耐候性、耐熱性なども十分とは言えない。

#### 問題点を解決するための手段

本発明者は、上記従来技術の問題点に鑑みて鋭意研究を重ねた。その結果、素材の形状に関係なく均一且つ均質な黒色皮膜を形成でき、得られる黒色皮膜が美しい色調を有し、硬度、耐食性、耐摩耗性、耐候性、耐熱性などに優れ、無電解ニッケルが可能な素材全てに適用できる方法を見出し、本発明を完成した。

酸ニッケルなど。

- ・次亜リン酸塩…次亜リン酸ナトリウム、次亜リン酸カリウムなど。
- ・錯化剤…乳酸、クエン酸、リンゴ酸、グリコール酸、酒石酸、グルコン酸などのオキシカルボン酸又はその塩類。
- ・促進剤…蟻酸、酢酸、プロピオン酸、フマル酸、マロン酸、コハク酸、アジピン酸などのモノカルボン酸若しくはジカルボン酸又はその塩類
- ・安定剤…イオウ化合物（例えば、2-メルカプトエタノール、2-メルカプトベンゾチアゾールなど）、重金属塩類（タリウム、カドニウム、鉛など）。
- ・湿潤剤…ノニオン界面活性剤、アニオン界面活性剤など。

無電解ニッケル-リン合金めっき液に添加する窒素化合物としては、窒素を含有もの、例えば下記のを挙げることができる。

すなわち本発明は、窒素化合物を添加した無電解ニッケル-リン合金めっき浴で素材表面に無電解ニッケル-リン合金皮膜を形成した後、第二鉄塩を含有する酸性溶液にて該合金皮膜を酸化処理することを特徴とする黒色無電解ニッケル-リン合金皮膜の形成方法に係る。

本発明方法によれば、まず、窒素化合物を添加した無電解ニッケル-リン合金めっき浴を用いて、素材表面にニッケル-リン合金めっきを施す。この際、素材には、常法に従って脱脂、電解脱脂、酸による活性化などの処理が予め施されていてもよい。この工程に使用される無電解ニッケル-リンめっき液としては特に制限されず、公知のものが使用できる。例えば、ニッケル塩、次亜リン酸塩、錯化剤、促進剤、安定剤、湿潤剤などの成分を含有するものを挙げるができる。以下に、前記各成分の具体例を挙げる。

・ニッケル塩…硫酸ニッケル、塩化ニッケル、酢

・式  $R-NH_2$

（式中Rは、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコール残基又はフェニル基を示す。）で表わされる第1級アミン類…例えば、モノエチルアミン、モノエタノールアミン、アニリンなど。

・式  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > NH$

（式中R<sub>1</sub> およびR<sub>2</sub> は同一又は異なって、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコール残基又はカルボン酸残基を示す。）で表わされる第2級アミン類…例えば、ジエタノールアミン、ジメチルアミン、ニトリロジ酢酸など。

・式  $\begin{matrix} R_1 \\ R_2 \end{matrix} > N-R_3$

（式中R<sub>1</sub>、R<sub>2</sub> およびR<sub>3</sub> は同一又は異なって、炭素数1～6のアルキル基、炭素数1～6のアルコール残基又はカルボン酸残基を示す。）で表わされる第3級アミン類…例えば、トリエタノール

アミジ、ニトリロトリ酢酸、N、N-ジメチルアセトアミドなど。

・窒素を環内に含む複素環式化合物…例えば、ピリジン、ピロール、イミダゾール、モルホリン、オーフェナントロリンなど。

・アミノ酸…例えば、グリシン、アラニン、アスパラギン酸、グルタミン酸、ロイシンなど。

窒素化合物は単独で又は2種以上を併用して使用できる。窒素化合物の無電解ニッケル-リン合金めっき液への添加量は広い範囲から適宜選択できるが、例えば、第1級アミン類、窒素含有複素環化合物などは通常1mg/ℓ～5g/ℓ程度、好ましくは5mg/ℓ～2g/ℓ程度、第2級アミン類、第3級アミン類などは通常0.5mg/ℓ～100g/ℓ程度、好ましくは0.7mg/ℓ～10g/ℓ程度、アミノ酸は通常1mg/ℓ～100g/ℓ程度、好ましくは5mg/ℓ～20g/ℓ程度とすればよい。

化第2鉄、硫酸第2鉄、硝酸第2鉄などを挙げる  
ことができる。第2鉄塩は、単独で又は2種以上  
を併用して使用できる。酸性溶液中の第2鉄塩の  
濃度は特に制限されないが、通常1g/ℓ～  
400g/ℓ程度、好ましくは10～150g/ℓ  
程度がよい。

酸化処理法としては、例えば、浸漬、陽極酸化  
などが挙げられる。例えば浸漬は、通常10～  
50℃程度、好ましくは20～30℃程度の温度  
下に5秒～60分程度、好ましくは30秒～5分  
程度行なえばよい。

本発明方法は、無電解ニッケルめっきが可能な  
全ての素材に適用できる。

#### 発 明 の 効 果

本発明方法によれば、めっきを施す素材の形状  
に関係なく均一且つ均質な黒色皮膜を形成でき、  
得られる黒色皮膜が硬度、耐食性、耐摩耗性、耐  
候性、耐熱性などのいずれにも優れている。また、

上記無電解めっきは、通常の条件下に行なわれ  
る。例えば、65～80℃程度の温度下に行なわ  
れ、15分～8時間程度で終了する。これにより、  
膜厚3～30μm程度のニッケル-リン合金め  
っき皮膜が形成される。

この様にして形成されるニッケル-リン合金め  
っき皮膜を、第2鉄塩を含有する酸性溶液にて酸  
化処理することにより、本発明の黒色皮膜が得ら  
れる。

第2鉄塩を含有する酸性溶液としては、適当な  
酸で酸性化した溶液に第2鉄塩を添加したものが  
使用できる。第2鉄塩溶液が酸性であれば、その  
まま使用できる。また第2鉄塩溶液が中性又はアル  
カリ性の場合には、酸性にするために酸を加え  
ればよい。該酸としてはいかなる酸でもよく、例  
えば、塩酸、硫酸、硝酸などの鉱酸、カルボン酸、  
スルホン酸などの有機酸を挙げることができる。

第2鉄塩としては特に制限されず、例えば、塩

本発明方法は、無電解ニッケルが可能な全ての素  
材に適用できるので、現在黒色皮膜が使用されて  
いるものだけでなく、より一層の用途拡大が期待  
できる。

#### 実 施 例

以下に実施例および比較例を挙げ、本発明をよ  
り一層明瞭にする。

#### 実施例1～4および比較例1

第1表に記載の組成を有するめっき液を作成し  
た。該めっき液を用い、軟鋼板(JIS G-3  
141、SPCC-SB)に、ニッケル-リン合  
金めっき皮膜(膜厚10～20μm)を形成した。  
めっき条件は以下の通りである。

温 度 90℃

処理濃度 1dm<sup>2</sup>/ℓ(100cm<sup>2</sup>/ℓ)

時 間 60分

pH 5.0(水酸化ナトリウム、硫酸を  
使ってpH調整を行なう。)

第 1 表

	実 施 例				比較例
	1	2	3	4	
硫酸ニッケル	25g/ℓ	25g/ℓ	25g/ℓ	25g/ℓ	1
次亜リン酸ナトリウム	20g/ℓ	20g/ℓ	20g/ℓ	20g/ℓ	25g/ℓ
クエン酸	20g/ℓ	-	-	15g/ℓ	20g/ℓ
グリコール酸	-	15g/ℓ	-	-	20g/ℓ
乳酸	-	-	-	10g/ℓ	-
リンゴ酸	-	-	25g/ℓ	-	-
酢酸	5g/ℓ	-	-	5g/ℓ	-
コハク酸	-	-	3g/ℓ	-	-
安定剤 (Pb <sup>2+</sup> )	1mg/ℓ	1mg/ℓ	1mg/ℓ	1mg/ℓ	1mg/ℓ
ジエタノールアミン	10mg/ℓ	-	-	-	-
グルタミン酸	-	10g/ℓ	-	-	-
イミダゾール	-	-	10mg/ℓ	-	-
O-フェナントロリン	-	-	-	15mg/ℓ	-

得られたニッケル-リン合金皮膜を、下記組成の第二鉄塩溶液に室温下1分間浸漬して、酸化処理を施した。

第二鉄塩溶液 塩化第二鉄 30g/ℓ  
36%塩酸 50ml/ℓ

実施例1～4によれば、いずれも良好な黒色皮膜が形成された。窒素化合物を含まない無電解ニッケル-リン合金めっき液で処理した比較例1の皮膜は、上記酸化処理を施しても黒色化しなかった。

#### 実施例5

軟鋼板 (SPCC-SB) を、脱脂、電解脱脂および酸による活性化 (36%塩酸 200ml/ℓ、室温下1分) した後、下記第2表に記載の組成を有するめっき液を用い、実施例1と同様にしてニッケル-リン合金めっきを施した。

更に実施例1と同様にして黒色皮膜を形成した。  
比較例2

特公昭59-22786号に記載の方法に準じ、以下のようにして黒色皮膜を形成した。

軟鋼板 (SPCC-SB) を、脱脂、電解脱脂および酸による活性化 (36%塩酸 200ml/ℓ、室温下1分) した後、下記第2表に記載の組成を有するめっき液を用い、実施例1と同じめっき条件でニッケル-リン合金めっきを施した。

これを、過マンガン酸ナトリウム 20g/ℓ および 96%硫酸 50g/ℓ を含む浴に、30℃で30秒浸漬し、黒色皮膜を形成した。

#### 比較例3

特公昭64-7153号に記載の方法に準じ、以下のようにして黒色皮膜を形成した。

軟鋼板 (SPCC-SB) を、脱脂、電解脱脂および酸による活性化 (36%塩酸 200ml/ℓ、室温下1分) した後、下記第2表に記載の組成を有するめっき液を用い、実施例1と同じめっき条件でニッケル-リン合金めっきを施した。

これを、36%塩酸 100ml/ℓ を含む浴に、25℃で10分浸漬し、黒色皮膜を形成した。

第 2 表

	実 施 例		比 較 例	
	3	2	3	
硫酸ニッケル	25	-	30	
塩化ニッケル	-	30	-	
次亜リン酸ナトリウム	20	10	15	
グリコール酸ナトリウム	-	50	-	
酒石酸ナトリウム	-	-	30	
コハク酸	3	-	3	
リンゴ酸	25	-	-	
安定剤 (Pb <sup>2+</sup> , mg/ℓ)	1	1	1	
サッカリン	-	-	1	
グルタミン酸ナトリウム	10	-	-	

第2表中、安定剤以外は全てg/ℓである。

上記で得られた黒色皮膜を試料として、耐熱性試験および耐摩耗性試験を行なった。

〔耐熱性試験〕

試料を、下記第3表に記載の温度で24時間放置した後、以下の基準に従って判定した。

◎…変退色なし

○…極わずかに退色

×…退色

第 3 表

	外 観 (加熱前)	熱処理温度(℃)		
		200	250	300
実施例5	良 好	◎	○	○
比較例2	色ムラ多	○	○	×
比較例3	色ムラあり	○	○	×

〔耐摩耗性試験〕

テーバー摩耗試験機〔503型、テレダインテーパー社製〕を用い、下地露出面積10%および

50%に達するまでの回数数を調べた。

試験荷重 1000g

使用ホイール CS-10

結果を第4表に示す。第4表において、未処理とは黒色皮膜をそのまま試験に供したことであり、熱処理とは黒色皮膜を300℃で1時間加熱処理した後試験に供したことを意味する。

第 4 表

	下地露出 面積10%	下地露出 面積50%
実施例3(未処理)	70	120
"(熱処理)	700	1250
比較例2(未処理)	30	50
比較例3( " )	50	90

以上の結果から、本発明による黒色皮膜が、従来のものに比べ優れた色調および物性を有するこ

とが判る。

(以 上)

代理人 弁理士 三 枝 英 二

